

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Расчет термодинамических функций состояния дает ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания той или иной реакции и некоторых условиях ее проведения. Однако термодинамика не дает ответа на вопрос, как быстро пойдет данная реакция, пойдет ли она за месяц, год или век.

Рассмотрим реакцию $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Термодинамический расчет показывает, что реакция возможна. Но кусок угля годами может лежать на воздухе, не претерпевая никаких видимых изменений. Однако изменение условий проведения процесса (например, нагрев) изменит и скорость протекания этой реакции.

Химическая кинетика занимается исследованием протекания реакций во времени. В целом, **химическая кинетика** – учение о скоростях и механизмах химических реакций

Химические реакции могут протекать с различной скоростью. Одни реакции идут быстро. К ним относятся, например, реакции горения, реакции с ионами (нейтрализация, образование осадков труднорастворимых веществ).

Существуют и медленные процессы. Это – коррозия, молекулярные реакции, переваривание пищи, процессы брожения и т.д.

Скорость одной и той же реакции зависит и от условий проведения процесса. Окисление глюкозы – показательный пример. В организме окисление глюкозы идет медленно. На воздухе при обычных условиях чистая глюкоза с кислородом не взаимодействует. А в жидком кислороде и в присутствии некоторых катализаторов она взрывается.

Скорость гомогенных и гетерогенных реакций

Система	
<p><i>гомогенная</i></p> <p>система, состоящая из одной фазы</p>	<p><i>гетерогенная</i></p> <p>система, состоящая из нескольких фаз</p>
<p>Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Например, ионные реакции</p> $FeCl_3 + 3KCNS \rightarrow Fe(CNS)_3 + 3KCl$	<p>Если реакция протекает в гетерогенной системе, то она идет только на границе раздела фаз, образующих систему. Например,</p> $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
<p>Скоростью гомогенной реакции называется изменение числа молей исходных или образующихся веществ (Δn) в единице объема (V) за единицу времени ($\Delta \tau$)</p> $v = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau}$ <p>Отношение $n/V = c$ (моль/л) называется молярной концентрацией. Следовательно, скорость реакции – это изменение концентрации в единицу времени</p> $v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \text{ моль/л}\cdot\text{с.}$	<p>Скоростью гетерогенной реакции называется изменение числа молей исходных или образующихся веществ (Δn) в единицу времени ($\Delta \tau$) на единице площади поверхности (ΔS)</p> $v = \pm \frac{\Delta n}{\Delta S \cdot \Delta \tau}$

Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от большого числа факторов: концентрации реагентов, их физического состояния (агрегатное состояние, природа растворителя), степени измельчения твердой фазы, температуры, наличия катализатора.

Основными параметрами, которые приходится учитывать во всех процессах, являются **концентрация реагентов, температура, действие катализатора.**

Влияние концентрации реагентов на скорость реакции

Необходимым условием того, чтобы между частицами исходных веществ произошло химическое взаимодействие, является их столкновение друг с другом, т.е. соударение частиц.

Поэтому скорость реакции пропорциональна числу соударений, которые претерпевают молекулы реагентов. Рассмотрим реакцию:

$$A + B \rightarrow C + D$$

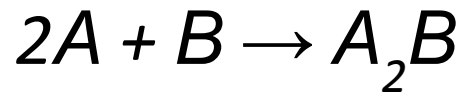
где A и B – исходные вещества;
 C и D – продукты реакции.

Число соударений тем больше, чем больше концентрация каждого из исходных веществ или чем выше их произведение концентраций

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

Это соотношение выражает **закон действующих масс**, открытый опытным путем норвежскими учеными *К. Гульдбергом* и *П. Вааге* в 1867 году.

В реакциях чаще одновременно сталкиваются две частицы. Гораздо реже происходит столкновение одновременно трех частиц;



Тогда выражение для скорости реакции в соответствии с законом действующих масс будет записано следующим образом:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [A] \cdot [A] \cdot [B] = \vec{k} \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

Формулировка закона действующих масс:

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам.

Особо следует сказать о константе скорости химической реакции - k .

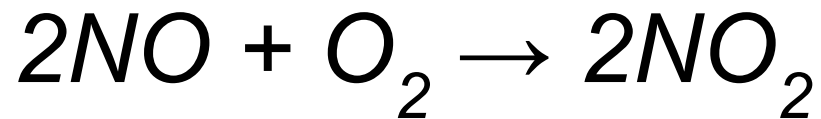
Константа скорости химической реакции *зависит* от природы реагирующих веществ, от температуры и от присутствия катализаторов, но *не зависит* от концентрации веществ.

Физический смысл константы скорости химической реакции:

она численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

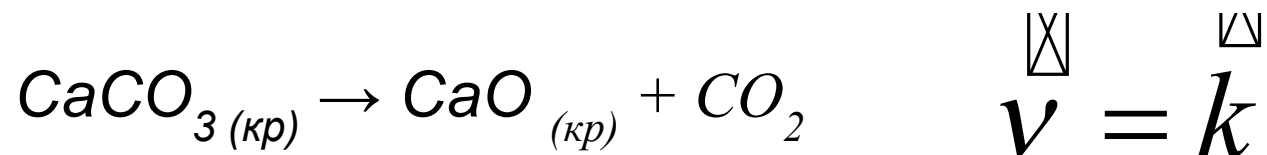
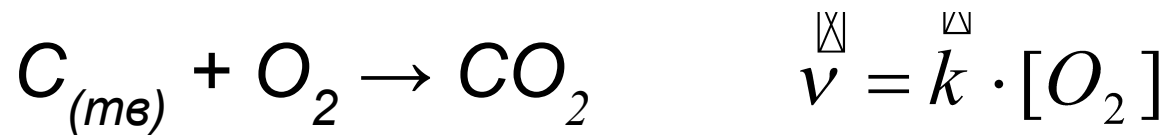
Приведем несколько примеров.

Реакция протекает в газовой фазе.



$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

В случае гетерогенных реакция в уравнение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые **находятся в газовой фазе или в растворе**. Концентрация твердых веществ обычно представляет собой постоянную величину и поэтому **ВХОДИТ** в константу скорости реакции, т.е. в *выражении для скорости реакции концентрация твердых веществ формально не учитывается*.



Молекулярность реакции

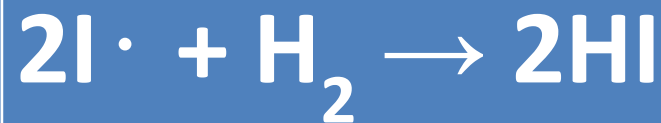
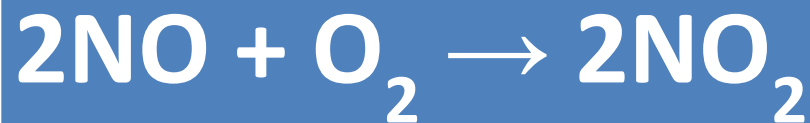
Молекулярностью реакции называется число молекул реагентов, участвующих в простой реакции, состоящей из одного молекулярного акта.

Большинство элементарных реакций имеют молекулярность один или два, хотя некоторые реакции протекают при одновременном столкновении трех реагентов, а в редчайших случаях – четырех.

Схемы реакций	$A \rightarrow B$ $A \rightarrow B + C$	$A + B \rightarrow AB$ $A + B \rightarrow C + D$ $2A \rightarrow C + D$
Примеры реакций	Реакция изомеризации $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$	Реакции соединения $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$
	Реакция разложения $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$	Реакции обмена $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$

Тримолекулярные реакции встречаются очень редко, т.к. вероятность одновременного столкновения трех молекул невелика.

Примеры таких реакций



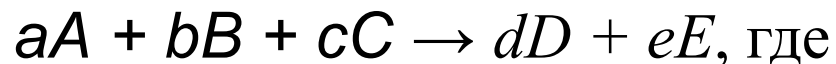
$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

$$v = k \cdot [\text{I}\cdot]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

Порядок реакции

Порядок реакции определяется по кинетическому уравнению реакции и равен сумме показателей степеней при концентрациях в этом уравнении.

В общем виде для реакции



a, b, c, d, e – стехиометрические коэффициенты, скорость прямой реакции выразится формулой:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

Порядок реакции	Примеры	Кинетическое уравнение
Нулевой 0	$2\text{KClO}_{3(\text{ТВ})} \rightarrow 2\text{KCl}_{(\text{ТВ})} + 3\text{O}_2$	$v = k$
Первый I	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$	$v = k \cdot [\text{Cl}_2]$
Второй II	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$v = k \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{HI}]$

Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химических реакций в большинстве случаев с нагреванием возрастает. Так, на синтез воды из водорода и кислорода при комнатной температуре требуется 54 млрд. лет, то при 500°C на это необходимо 50 мин., а при 700°C реакция идет мгновенно.

Опытные данные свидетельствуют о справедливости **правила**, сформулированного в 1884 году голландским химиком ***Я.Х. Вант-Гоффом***:

При повышении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается

в 2 – 4 раза

Математически эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где:

γ - температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличится (или уменьшится) скорость реакции при повышении (или понижении) температуры на каждые 10°C .

Температурный коэффициент скорости реакции принимает значения от 2 до 4.

Можно предположить, что с увеличением температуры увеличивается число столкновений частиц, и именно это является основной причиной увеличения скорости реакции.

По кинетической теории газов число столкновений при повышении температуры, например, от 0 до 100⁰С возрастает в $\sqrt{\frac{373}{273}} \cong 1,2$ раза, а на самом деле скорость реакции увеличивается в 60000 раз.

Чтобы объяснить наблюдаемые расхождения, С. Аррениус предположил, что *причиной увеличения скорости реакции при нагревании* является то, что при повышении температуры резко увеличивается доля “активных” молекул, обладающих достаточной скоростью движения для протекания реакции и соответствующим **запасом энергии**, равным энергии активации реакции.

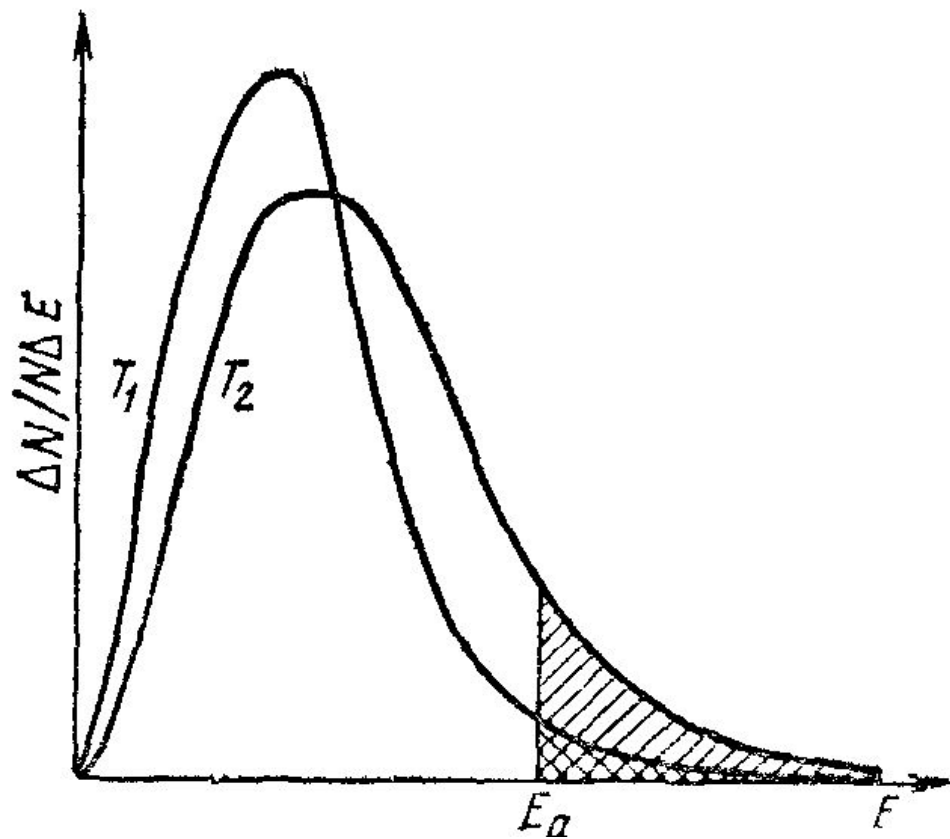


Рис. 64. Распределение молекул газа по кинетической энергии для двух температур T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$).

E_a — энергия активации. Площади заштрихованных участков выражают доли активных молекул при температурах T_1 и T_2 .

Зависимость скорости реакции от температуры выражается **уравнением Аррениуса** (1889 г.):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где k - константа скорости реакции (вспомним, что константа скорости реакции численно равна самой скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л);
 A – фактор эффективности соударений, показывающий долю соударений, заканчивающихся реакцией;
 e – основание натурального логарифма ($e = 2,718\dots$);
 E_a – энергия активации реакции, кДж/моль;
 R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль · К);
 T – абсолютная температура, К.

Влияние катализатора на скорость реакции

Катализатор – это вещество, которое резко увеличивает скорость реакции, или вызывает ее, если она не идет, но само вещество при этом остается в неизменном состоянии, как по составу, так и по массе.

Так, смесь алюминия и йода при комнатной температуре практически не взаимодействует, но при добавлении капли воды реакция идет бурно.

Термин “катализ” (от греч. – возбуждение, разложение) впервые ввел в 1836 году немецкий химик **Я. Берцелиус**. *Катализом* называется увеличение скорости реакции в присутствии катализатора, а сами такие реакции называются *каталитическими*.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Катализ

гомогенный

Катализатор находится в одной фазе с реагирующим веществом и равномерно распределен в реакционном объеме.

Примеры: растворы кислот, щелочей, солей, главным образом, d-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu).

гетерогенный

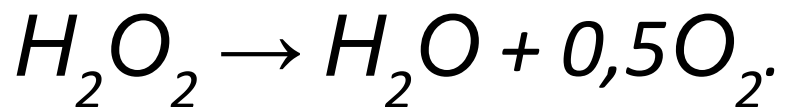
Катализатор образует самостоятельную фазу. В этом случае ускорение процесса связано с каталитическим действием поверхности твердого тела (катализатора)

Примеры: переходные металлы (d-элементы) и их оксиды, сульфиды и др. соединения.

Основные черты каталитических процессов

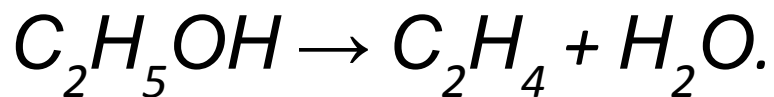
1. Между количествами реагентов и катализатора существует огромная диспропорция. Так, одна весовая часть катализатора вызывает превращение миллиона весовых частей аммиака в азотную кислоту.

Эта диспропорция особенно велика для биологических катализаторов – ферментов. Одна молекула фермента **каталазы** за 1 секунду способна разложить 100 000 молекул перекиси водорода по уравнению

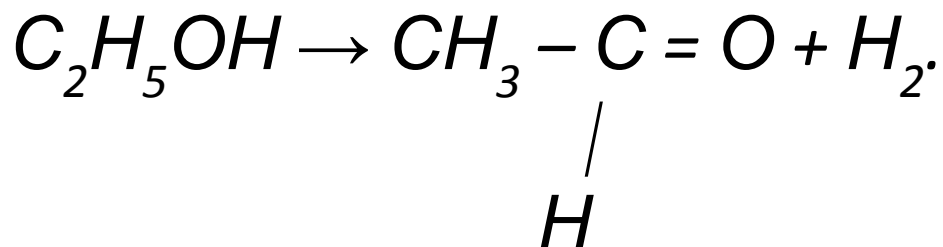


2. Катализаторы отличаются *селективностью* (избирательностью).

Например, на **оксиде алюминия** Al_2O_3 при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит дегидратация этилового спирта с образованием этилена:



В присутствии **меди** как катализатора реакция идет по другому пути: происходит дегидрирование этанола с образованием уксусного альдегида



Без катализатора обе эти реакции протекают параллельно.

3. Присутствие в зоне реакции посторонних веществ по-разному действует на катализатор. Одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи его ослабляют.

Активаторами называют вещества, которые являются ускорителями каталитических процессов. Например, небольшая добавка сульфатов щелочных металлов (Na_2SO_4) в сотни раз повышает активность катализатора V_2O_5 при получении серной кислоты.

Каталитические яды – вещества, которые вызывают изменение (обратимое или необратимое) катализатора. Так, кислород вызывает обратимое изменение железного катализатора в процессе синтеза аммиака. Снимает отравление подача азото-водородной смеси.

4. Иногда требуется не ускорить, а замедлить скорость протекания какого-либо процесса. Тогда говорят об *отрицательном катализе* или *ингибировании*.

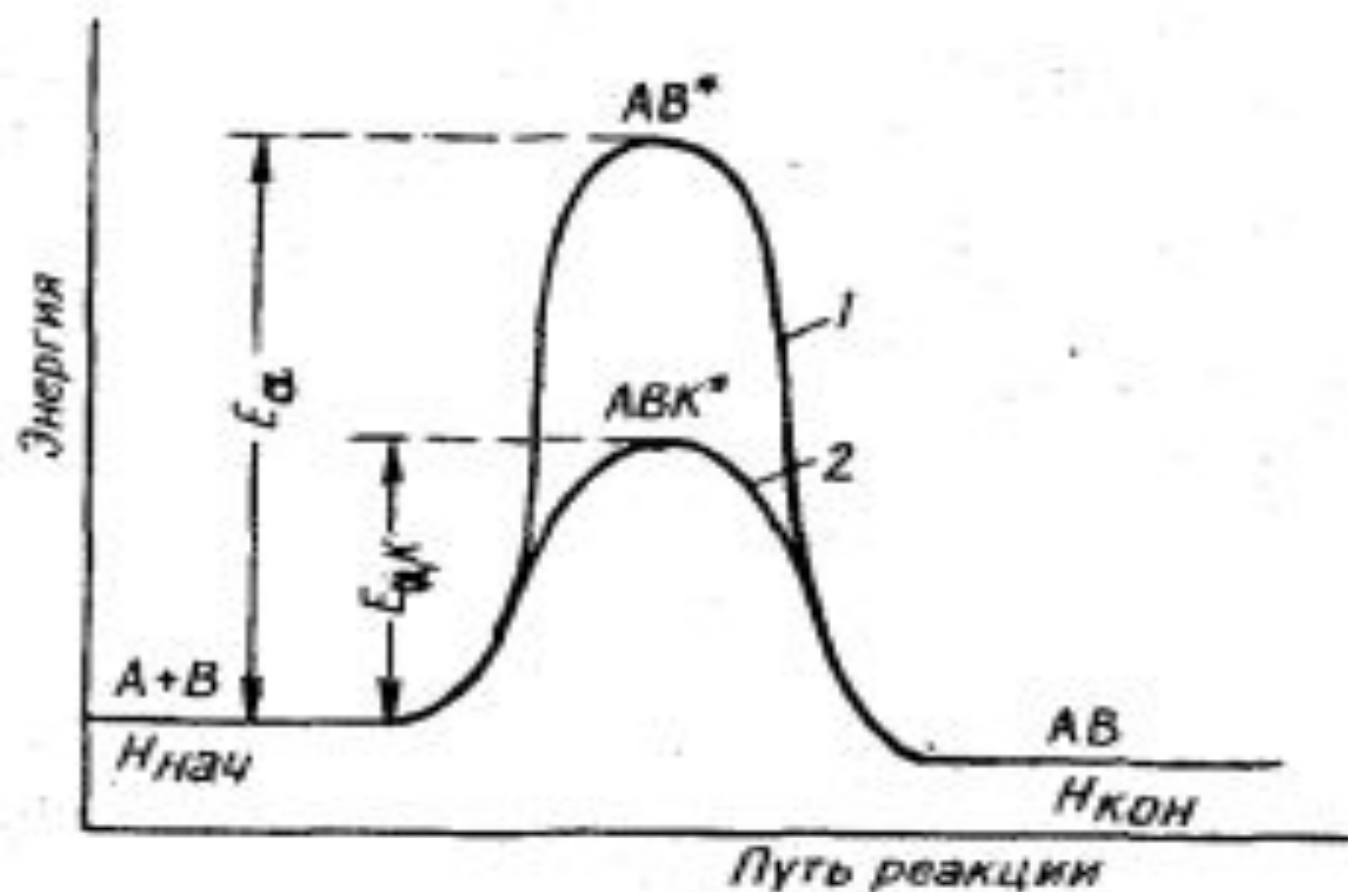
Ингибиторы – вещества, замедляющие скорость реакции. Ингибиторы применяют для предотвращения коррозии металлов, самовозгорания некоторых веществ, детонации топлива, как консерванты и антиоксиданты.

Ингибиторы находят большое применение как средства пожаротушения и подавления взрывов газо- и паровоздушных смесей. Наиболее эффективными ингибиторами и перспективными огнетушащими веществами являются хладоны (фреоны) – галогенпроизводные метана и этана.

Механизм действия катализатора

Действие катализатора связано с тем, что он вступает в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами и направляет процесс на новый реакционный путь.

Роль катализатора заключается в том, что он **понижает энергию активации** данной реакции, изменяя механизм протекания процесса.

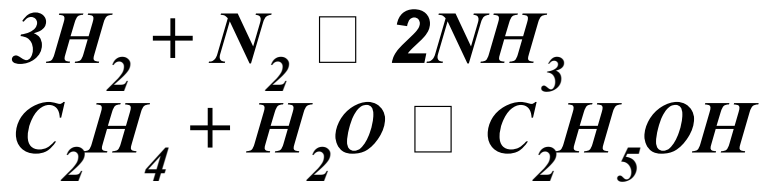


Р и с . 7.6. Энергетическая диаграмма неката-
литической (1) и каталитической (2) реакции
 $A + B = AB$

Обратимые реакции. Химическое равновесие

Обратимыми называются реакции, которые могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении: $A + B \rightleftharpoons C + D$.

Особенность обратимых реакций состоит в том, что они не идут до конца, в системе всегда остается каждое из исходных веществ. Обратимых реакций очень много как в неорганической, так и в органической химии. Например,



Для реакции в общем виде $A + B \rightleftharpoons C + D$

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

$$v = k \cdot [C] \cdot [D]$$

Химическим равновесием называется такое состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции:

$$v = v$$

В этом случае $k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot [C] \cdot [D]$

, откуда $\frac{k}{k} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$

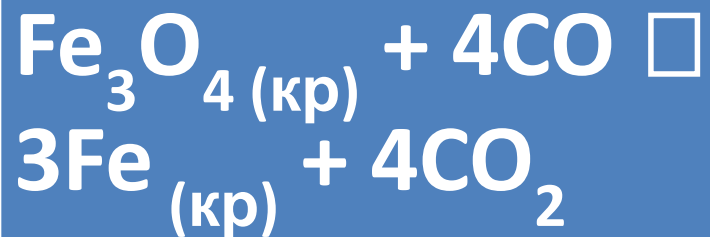
Величина, равная отношению произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется **константой равновесия химической реакции** $K_{\text{равн}}$.

Реакция

Выражение для $K_{\text{равн}}$



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}_2]^4}{[\text{CO}]^4}$$



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Факторы, влияющие на химическое равновесие.

Принцип Ле Шателье

Химическое равновесие, которое устанавливается при равенстве скоростей прямой и обратной реакции, отвечает значению $\Delta G_{p,T} = 0$ и является наиболее устойчивым состоянием системы при заданных условиях. Если изменяются условия, то равновесие нарушается и смещается в сторону прямой или обратной реакции. Через некоторое время система переходит в новое равновесное состояние с иными равновесными концентрациями.

Химическое равновесие является **динамическим** (подвижным). Направление смещения равновесия при изменении *внешних условий* (температуры, давления, объема, концентрации веществ, участвующих в реакции) определяется правилом, сформулированным в 1884 году французским

Принцип Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, чтобы ослабить оказанное воздействие.

Принцип Ле Шателье применим к химическим равновесным процессам, а также к физическим процессам, не связанным с химическими превращениями (кипение, кристаллизация, растворение, адсорбция и т. п.).

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта. Степень смещения равновесия определяется величиной теплового эффекта; чем больше ΔH , тем значительнее влияние температуры.

В соответствии с **принципом Ле Шателье:**

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермических реакций, а понижение температуры – в сторону экзотермических реакций.

Рассмотрим реакцию

$A + B \rightleftharpoons C + D + Q$ ($\Delta H < 0$) экзотермическая реакция

Эта же реакция в обратном направлении будет эндотермической:

$(\Delta H > 0) \quad Q + A + B \rightleftharpoons C + D$

В соответствии с принципом Ле Шателье для этой реакции нагревание будет смещать равновесие в сторону обратной (эндотермической реакции). А для того, чтобы реакция протекала в прямом направлении необходимо температуру понижать

Влияние концентраций реагирующих веществ на смещение равновесия

По принципу Ле Шателье:

Введение в равновесную систему дополнительного количества какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается.

По этой причине:

Избыток исходных веществ сдвигает равновесие в прямом направлении;

Избыток продуктов реакции сдвигает равновесие в обратном направлении;

Уменьшение концентрации продуктов реакции (отвод продуктов реакции) – в прямом направлении.

Влияние давления на смещение равновесия

Если в обратимой реакции участвуют **газообразные вещества**, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления. На жидкости и твердые вещества давление практически не влияет.

Увеличение давления равносильно сжатию газа, а, следовательно, увеличению его концентрации. При расширении газа происходит уменьшение его давления, и уменьшение концентрации.

По существу, для газовых систем изменение давления равносильно изменению концентрации.

В соответствии с **принципом Ле Шателье**:

Повышение давления (сжатие или уменьшение объема) сдвигает равновесие в сторону веществ, занимающих меньший объем;

Понижение давления (расширение или увеличение объема) – в сторону веществ, занимающих больший объем.